

10/528368

PCT/JP 03/11322

Rec'd PCT/PTO 18 MAR 2005

04.09.03

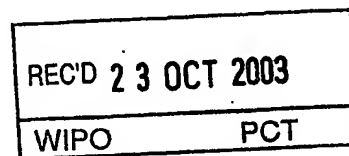
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月20日

出願番号
Application Number: 特願2002-275478
[ST. 10/C]: [JP 2002-275478]



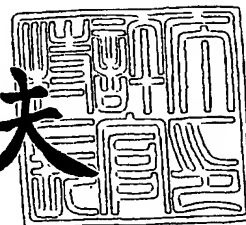
出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-308357

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13621

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 81/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-35-501

 【氏名】 黒松 秀寿

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-2-23-B108

 【氏名】 山根 友和

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府長岡京市久貝 1-1-15

 【氏名】 南村 清之

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065226

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

 【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

 【識別番号】 100098257

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐木 啓二

【選任した代理人】

【識別番号】 100117112

【弁理士】

【氏名又は名称】 秋山 文男

【選任した代理人】

【識別番号】 100117123

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102675

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スルホン酸基含有結晶性高分子膜およびそれを使用した固体高分子形燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜。

【請求項2】 前記結晶性高分子膜が、結晶性芳香族高分子化合物からなる請求項1記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜。

【請求項3】 前記結晶性芳香族高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドである請求項2記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜。

【請求項4】 JIS K 7127に準じて測定される破断伸びが15%以上である請求項1、2または3記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜。

【請求項5】 室温におけるプロトン伝導度が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である請求項1、2、3または4記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜。

【請求項6】 64重量%のメタノール水溶液におけるメタノール透過係数が、 $3,000 \mu\text{mol}/(\text{cm} \cdot \text{日})$ 以下である請求項1、2、3、4または5記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜。

【請求項7】 結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによる、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法。

【請求項8】 前記結晶性炭化水素系高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドである請求項7記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法。

【請求項9】 前記スルホン化剤が、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄ートリエチルフォスフェート、濃硫酸およびトリメチルシリルクロロサルフェートからなる群から選択される少なくとも1種である請求項7または8記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法。

【請求項10】 前記結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させる請求項7、8または9記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法。

【請求項 11】 前記溶媒が、炭素数 3 以上のハロゲン化物である請求項 10 記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法。

【請求項 12】 前記溶媒が、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサンおよびブロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 10 または 11 記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法。

【請求項 13】 前記溶媒が、1-クロロブタンである請求項 10、11 または 12 記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法。

【請求項 14】 前記スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させる請求項 7 または 8 記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜からなる固体高分子形燃料電池。

【請求項 16】 請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載のスルホン酸基含有結晶性高分子膜からなる直接メタノール形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子形燃料電池および直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性膜として有用なスルホン酸基含有結晶性高分子膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プロトン伝導性膜は、固体高分子形燃料電池、湿度センサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の主要な構成材料である。これら電気化学素子のなかでも、固体高分子形燃料電池は、将来の新エネルギー技術の柱の一つとして期待されている。高分子からなるプロトン伝導性膜を電解質膜

として使用する固体高分子形燃料電池（PEFCまたはPEMFC）は、低温における作動、小型軽量化が可能などの特徴から、自動車などの移動体および携帯電話やノート型パソコンなどの民生用小型携帯機器への適用が検討されている。とくに、PEFCを搭載した燃料電池自動車は、究極のエコロジーカーとして社会的な関心が高まってきている。

【0003】

プロトン伝導性膜としては、1950年代に開発された、スチレン系の陽イオン交換膜がある。しかし、このスチレン系の陽イオン交換膜は、燃料電池動作環境下における安定性に乏しく、本膜を用いて、十分な寿命を有する燃料電池を製造するにはいたっていない。実用的な安定性を有するプロトン伝導性膜として、ナフイオン（Nafion, デュポン社の登録商標。以下同様）に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸膜が開発され、PEFCをはじめとする多くの電気化学素子への応用が提案されている。パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、高いプロトン伝導度を有し、耐酸性、耐酸化性などの化学的安定性に優れている。しかし、製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。さらに、民生用携帯機器に搭載される燃料電池の燃料として有望視されているメタノールなどの水素含有液体などは、透過が大きく、セル特性低下の主要因となっている。また、含フッ素化合物は合成時および廃棄時の環境への負荷が大きく、環境問題を考慮した燃料電池などの構成材料として必ずしも望ましいものではない。

【0004】

このような背景から、製造が容易で、より安価なプロトン伝導性膜として、芳香族系高分子化合物のスルホン化物からなる非パーフルオロカーボンスルホン酸型プロトン伝導性膜が種々提案されている。その代表的なものとして、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（たとえば、特許文献1を参照のこと）、スルホン化ポリエーテルスルホン（たとえば、特許文献2を参照のこと）、スルホン化ポリスルホン（たとえば、特許文献3を参照のこと）、スルホン化ポリイミド（たとえば、特許文献4を参照のこと）などの耐熱芳香族高分子のスルホン化物などが提案されている。また、安価で、機械的、化学的に安定とされるSEBS（スチレンー（エチレンーブチレン）ースチレン）のスルホン化体からなるプロト

ン伝導性高分子膜が提案されている（特許文献5を参照のこと）。これらのスルホン化炭化水素系高分子膜は製造が容易であり、かつ低コスト化が可能であるとされている。しかし、高いプロトン伝導度が要求されるPEFC用膜として使用するには、プロトン伝導度が不十分である。また、それを改善するために、スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基の導入量を増やすと、機械的特性の低下（強度低下、伸び低下）や、水溶性になったり、膜の吸水率が上昇して著しく膨潤するなどハンドリング性が著しく損なわれる。また、小型形態用燃料電池の燃料として有望なメタノールに対しても、これと同様の傾向を示す。

【0005】

化学的・熱的安定性を有する炭化水素系高分子化合物のスルホン化物として、さらに、ポリフェニレンサルファイドをベースとしたプロトン伝導性物質が提案されている。しかしながら、ポリフェニレンサルファイドは実質的に溶媒不溶性であり、他の溶媒溶解性のプロトン伝導性物質と比較して、製膜性等の加工性が劣る。例えば、特許文献6には、ポリフェニレンサルファイドを発煙硫酸と反応させてスルホン化ポリフェニレンサルファイドを調製し、カチオン交換物質として使用する方法が開示されている。しかし、この物質は溶媒不溶性の架橋性ポリマーであることから、さらに加工して使用するのは困難である。また、特許文献7には、非プロトン性極性溶媒に可溶なスルホン化ポリフェニレンサルファイドが提案されている。これはポリフェニレンサルファイドを変性することにより、非プロトン性極性溶媒への溶解性を付与し、容易にフィルムに加工できるポリマーの調製方法が開示されている。しかし、ここに開示されている方法は、ポリフェニレンサルファイドの変性（スルホン化）、沈殿・乾燥による変性物の回収、非プロトン性極性溶媒溶液調製、製膜・溶媒除去、など種々の工程を経るものである。

【0006】

さらに、特許文献8には、スルホン化芳香族系高分子膜の製造方法が開示されている。このスルホン化芳香族高分子膜の製造方法において、スルホン化剤としてクロロスルホン酸、溶媒としてジクロロメタンを使用することが記載されている。しかし、このジクロロメタンなどの低炭素数のハロゲン化炭化水素は、高分

子膜中の結晶相と非晶相への溶媒浸透性の差がなく、非晶相と同様に、結晶相へも容易に浸透していくことになる。この場合、結晶相にスルホン酸基が導入されることで、結晶相がなくなる。こうして得られたスルホン化高分子膜には、結晶部分が残存しないので、メタノール遮断性、機械的強度、寸法安定性に劣る結果となり、燃料電池などの構成材料として必ずしも満足のいくものではない。また、従来、一般的に使用されているジクロロメタンのような炭素数2以下の溶媒を用いると、その沸点が低いことから、スルホン化高分子膜を得るまでに、溶媒の揮発防止や揮発した溶媒の回収のためなどの付帯設備が必要になり、製造コストが大きくなることが容易に想定される。

【0007】**【特許文献1】**

特開平6-93114号公報

【特許文献2】

特開平10-45913号公報

【特許文献3】

特開平9-245818号公報

【特許文献4】

特表2000-510511号公報

【特許文献5】

特表平10-503788号公報

【特許文献6】

米国特許第4,110,265号公報

【特許文献7】

特表平11-510198号公報

【特許文献8】

国際公開第02/062896号パンフレット

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、固体高分子形燃料電池および直接メタノール形燃料電池のプ

ロトン伝導性膜として有用で、高いプロトン伝導性、優れた機械的特性および高いメタノール遮断性を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜に関する。

【0010】

前記結晶性高分子膜が、結晶性芳香族高分子化合物からなることが好ましい。

【0011】

前記結晶性芳香族高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドであることがより好ましい。

【0012】

前記スルホン酸基含有結晶性高分子膜は、JIS K 7127に準じて測定される破断伸びが15%以上であることが好ましい。

【0013】

前記スルホン酸基含有結晶性高分子膜は、室温におけるプロトン伝導度が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。

【0014】

前記スルホン酸基含有結晶性高分子膜は、64重量%のメタノール水溶液におけるメタノール透過係数が、 $3,000 \mu\text{mol}/(\text{cm} \cdot \text{日})$ 以下であることが好ましい。

【0015】

本発明はまた、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによる、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法に関する。

【0016】

前記結晶性炭化水素系高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドであるこ

とが好ましい。

【0017】

前記スルホン化剤が、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄-トリエチルフォスフェート、濃硫酸およびトリメチルシリルクロロサルフェートからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0018】

前記結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させることが好ましい。

【0019】

前記溶媒が、炭素数3以上のハロゲン化物であることが好ましい。

【0020】

前記溶媒が、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサンおよびブロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

【0021】

前記溶媒が、1-クロロブタンであることがさらに好ましい。

【0022】

前記スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させることが好ましい。

【0023】

本発明はまた、スルホン酸基含有結晶性高分子膜からなる固体高分子形燃料電池に関する。

【0024】

本発明はまた、スルホン酸基含有結晶性高分子膜からなる直接メタノール形燃料電池に関する。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有することが好ましい。

【0026】

本発明におけるスルホン酸基含有結晶性高分子膜とは、結晶性高分子化合物の主に非晶相に所定量のスルホン酸基を有し、膜形状に加工された形態において、前記結晶性高分子化合物に由来する結晶相が残存している状態の膜である。本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜が結晶相を有するかどうかは、公知の結晶化度の測定方法を使用することができる。たとえば、非容法（密度法）、X線回折、赤外吸収スペクトル法、核磁気共鳴法（NMR）、熱量測定法などを使用できる。本発明においては、X線回折において、結晶性ピークが確認できるものであればよい。また、示差走査熱量測定（DSC）や示差熱分析（DTA）で測定可能な融解吸熱量や再結晶発熱量から、結晶化度を測定し、結晶相の有無を確認してもよい。たとえば、厚さ50～150 μ m程度のスルホン酸基含有結晶性高分子膜のX線回折において、使用した結晶性高分子化合物の結晶相に由来するピークの半値幅が、 $2\theta < 3$ 度の範囲程度のシャープなピークを有するものであればよい。

【0027】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の結晶化度はとくに限定されないが、好ましくは、結晶性高分子膜を構成する結晶性炭化水素系高分子化合物固有の飽和結晶化度の0.2倍以上であり、より好ましくは飽和結晶化度の0.5倍以上である。この結晶化度が飽和結晶化度の0.2倍未満であると、スルホン酸基含有結晶高分子膜の特性、とりわけ、引張伸びに代表される機械的特性や、メタノール遮断性が所望の値よりも低下する恐れがある。たとえば、ポリフェニレンサルファイドの場合、飽和結晶化度は60%である。他の結晶性高分子化合物についても、公知の文献などに記載の値を参照することができる。

【0028】

本発明においてスルホン酸基とは、下記式（1）で表わされるスルホン酸基や下記一般式（2）で表わされるスルホン酸基を含む置換基をいう。

【0029】



[式中、Rはアルキレン、ハロゲン化アルキレン、アリーレン、ハロゲン化アリーレンからなる群から選択される少なくとも1種の結合単位からなる2価の有機基、またはエーテル結合を含んでもよい]

【0030】

固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性膜として使用する場合には、プロトンを伝導可能な、置換基および／または物質が膜中に含まれることが必須である。プロトンを伝導可能な置換基としては、前記に示した本発明のスルホン酸基以外にも、リン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられる。これらのなかでも、置換基の導入の容易さや得られた膜のプロトン伝導度に代表される特性を考慮すると、スルホン酸基および／またはスルホン酸基を含む置換基であることが好ましい。

【0031】

また、プロトンを伝導可能な物質としては、硫酸やリン酸などの強酸性溶液、酸化タングステン水和物 ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、酸化モリブデン水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) などの無機酸化物、タングストリン酸、モリブドリン酸などの無機固体酸が挙げられる。

【0032】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の厚みは、用途に応じて任意の厚みを選択可能である。膜の内部抵抗を低減することを考慮した場合、実用的な機械的強度を有する範囲で、固体高分子形燃料電池用プロトン電導性膜に使用する場合には、燃料および酸化剤の遮断性を有する範囲で、それぞれ薄いほどよい。燃料電池用膜としての特性は、イオン交換容量やプロトン伝導度が同等であれば、厚みが薄くなるほど、膜としての抵抗値が低くなる。したがって、膜の厚みは、好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ である。この厚みが、 $5 \mu\text{m}$ より薄い場合は、使用時にピンホールの発生や膜割れが生じやすくなる傾向がある。また、燃料電池用膜として使用した場合に、ガス遮断性が

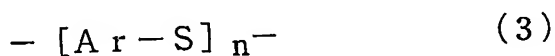
不十分となり、性能低下の要因となる傾向がある。一方、 $200\mu\text{m}$ を超える場合は、スルホン酸基含有結晶性高分子膜の抵抗が大きくなり、性能低下の要因となる傾向がある。

【0033】

結晶性炭化水素系高分子化合物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリルなどが挙げられる。これらのなかでも、スルホン酸基および／またはスルホン酸基を含む置換基の導入の容易さ、得られた膜のプロトン伝導度、機械的特性、化学的安定性、水素、メタノールなどの燃料遮断性、酸素、空気などの酸化剤遮断性などの特性を考慮した場合、結晶性芳香族高分子化合物であることが好ましい。結晶性芳香族高分子化合物のなかでも、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、さらに、高いプロトン伝導度、優れた機械的特性、高いメタノール遮断性を有することから、ポリフェニレンサルファイドを主な構成成分とすることがより好ましい。

【0034】

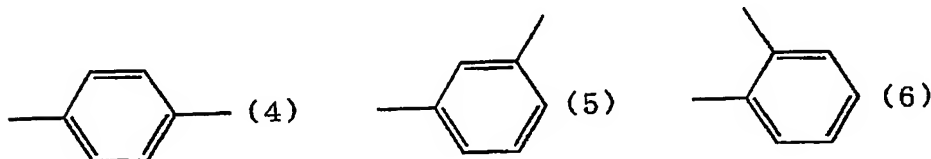
高分子フィルムは、具体的には、下記式(3)で表される繰り返し構造単位からなるポリフェニレンサルファイドを主な構成成分とすることが好ましい。



[式中、Arは下記式(4)～(6)で表される2価の芳香族単位、nは1以上の整数]

【0035】

【化1】



【0036】

前記高分子フィルムのA rの一部に、必要に応じて以下の構造単位を含有してもよい。

- (1) 芳香族単位の水素原子の一部がアルキル基、フェニル基、アルコキシル基、ニトロ基およびハロゲン基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの。
- (2) 3官能フェニルフルフィド単位。
- (3) 架橋または分岐単位。

【0037】

また、酸化防止剤、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、表面活性剤などの添加剤を適量含有することもできる。

【0038】

つぎに、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法について説明する。

【0039】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させ、結晶性炭化水素系高分子化合物の非晶相にスルホン酸基を導入して製造する。ここで、非晶相へのスルホン酸基の導入は、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムの結晶相にスルホン酸基がまったく導入されないということではなく、スルホン酸基の導入後において、フィルム中に結晶相が残存していることを意味するものである。

【0040】

前記結晶性炭化水素系高分子化合物からなる高分子フィルムの厚さとしては、用途に応じて任意の厚さを選択することが可能であるが、均一に高分子フィルムの内部までスルホン酸基を導入することや、スルホン酸基含有結晶性高分子膜の内部抵抗を低減することを考慮した場合、1.2～350 μm であるのが好ましい。前記高分子フィルムの厚さが1.2 μm より薄いと、製造が困難であるとともに、加工時にシワになったり、破損が生じるなどハンドリング性がわるくなる傾向があり、350 μm をこえると、内部まで均一にスルホン化するのが困難に

なるとともに、得られたスルホン酸基含有結晶性高分子膜の内部抵抗も大きくなる傾向がある。

【0041】

スルホン化剤としては、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄-トリエチルフォスフェート、濃硫酸、トリメチルシリルクロロサルフェートなどの公知のスルホン化剤が挙げられる。工業的入手の容易さやスルホン酸基の導入の容易さや得られるスルホン酸基含有結晶性高分子膜の特性を考慮すると、これらのスルホン化剤の使用が好ましい。とくに本発明においては、スルホン酸基の導入の容易さや得られた膜の特性、工業的入手の容易さなどから、クロロスルホン酸を使用するのが、より好ましい。

【0042】

また、反応系を適正化することによって、フリーデルークラフツ反応にしたがって、塩化アルミニウムなどの触媒存在下で、プロパンサルトンや1,4-ブタンサルトンなどの環状含硫黄化合物と結晶性炭化水素系高分子化合物中の芳香族単位を接触させて、スルホプロピル基やスルホブチル基などのスルホン酸基を含む置換基を導入する方法なども使用することができる。

【0043】

さらに、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させて製造することが好ましい。溶媒の揮発防止や揮発した溶媒の回収のためなどの付帯設備が必要とならない、揮発しにくい溶媒を用いることが好ましい。一般的に使用されている炭素数2以下の溶媒、たとえば、ジクロロメタンを用いると、その沸点が低いことから、スルホン化高分子膜を得るまでに、溶媒の揮発防止や揮発した溶媒の回収のためなどの付帯設備が必要になり、製造コストが大きくなる。また、このジクロロメタンなどの低炭素数のハロゲン化炭化水素を使用した場合、このようなハロゲン化炭化水素は、分子サイズが小さく、結晶相まで比較的溶媒が浸透しやすくなるため、結晶相部分にもスルホン酸基が導入され易くなり、結晶相が消失する恐れがある。こうして得られたスルホン化高分子膜には、結晶部分が残存しないので、メタノール遮断性、機械的強度、寸法安定性に劣るという

結果を生じる。これに対して、本発明で使用可能な溶媒としては、高分子フィルムの内部までスルホン酸基を導入し、かつ優れたメタノール遮断性、機械的強度および寸法安定性を得るために、実質的にスルホン化剤と反応しない炭素数3以上のハロゲン化物を使用することが好ましい。炭素数3以上のハロゲン化物を溶媒として使用することによって、結晶性炭化水素系高分子化合物における結晶相と非晶相への溶媒浸透性の差、すなわち、結晶相への溶媒の浸透しにくさを利用して、結晶性炭化水素系高分子化合物の非晶相に、ある程度選択的にスルホン酸基を導入することが可能となる。具体的には、結晶相には浸透しにくく、非晶相には浸透しやすい適当な溶媒を選択し、主に非晶相にスルホン酸基を導入することが可能となると考えられる。

【0044】

このような溶媒としては、たとえば、結晶性炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用する場合には、従来から使用されているジクロロメタンや1, 2-ジクロロエタンなどの低炭素数のハロゲン化炭化水素の代わりに、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-ヨードプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-ヨードブタン、2-ヨードブタン、1-ヨード-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-ヨードペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、1-ヨードヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン、ヨードシクロヘキサンなどを使用することができる。特に使用する溶媒の扱いやすさを考慮すると、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサンおよびブロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。更に工業的な入手のし易さから1-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、クロロシクロヘキサンなどのハロゲン化

物を溶媒として用いることが好ましい。これらの炭素数3以上のハロゲン化物を溶媒として使用することによって、ポリフェニレンサルファイドの非晶相にスルホン酸基を導入することができる。このとき、得られたスルホン化高分子膜に結晶部分が残るため、メタノール遮断性、機械的強度、寸法安定性が優れた膜を得ることができる。前記溶媒のなかでも、工業的入手の容易さや得られるスルホン酸基含有結晶性高分子膜の特性などの点から、1-クロロブタンが好ましい。

【0045】

スルホン化剤の使用量としては、結晶性炭化水素系高分子化合物中の芳香族単位に対して、0.5~20当量、さらには0.5~10当量であるのが好ましい。スルホン化剤の使用量が0.5当量よりも少ない場合には、スルホン酸基の導入量が少なくなり、得られるスルホン酸基含有結晶性高分子膜の特性が不十分となる傾向がある。一方、10当量を超える場合には、高分子フィルムが化学的に劣化し、得られるスルホン酸基含有結晶性高分子膜の機械的強度が低下し、ハンドリングが困難となったり、スルホン酸基の導入量が多くなりすぎて、かえってスルホン酸基含有結晶性高分子膜の実用的な特性が損なわれる傾向がある。

【0046】

溶媒中のスルホン化剤の濃度は、スルホン酸基の目標とする導入量や反応条件(温度・時間)を勘案して適宜設定すればよい。具体的には、0.1~10重量%であることが好ましく、より好ましい範囲は、0.2~5重量%である。0.1重量%より低いとスルホン化剤と高分子化合物中の芳香族単位とが接触しにくくなり、所望のスルホン酸基が導入できなかつたり、導入するのに時間がかかりすぎたりする傾向がある。一方、10重量%をこえるとスルホン酸基の導入が不均一となったり、得られたスルホン酸基含有結晶性高分子膜の機械的特性が損なわれる傾向がある。

【0047】

また、接触させる際の反応温度、反応時間についてはとくに限定はないが、0~100℃、さらには10~30℃、0.5時間以上、さらには2~100時間の範囲で設定するのが好ましい。反応温度が、0℃より低い場合は、設備上冷却等の措置が必要になるとともに、反応に必要以上の時間がかかる傾向があり、1

00℃をこえると反応が過度に進行したり、副反応を生じたりして、膜の特性を低下させる傾向がある。また、反応時間が、0.5時間より短い場合は、スルホン化剤と高分子化合物中の芳香族単位との接触が不十分となり、所望のスルホン酸基が導入しにくくなる傾向があり、反応時間が100時間をこえる場合は、生産性が著しく低下する傾向を示すとともに、膜特性の大きな向上は期待できなくなる傾向がある。実際には、使用するスルホン化剤や溶媒などの反応系、目標とする生産量などを考慮して、所望の特性を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜を効率的に製造することができるように設定すればよい。

【0048】

さらに具体的に、溶媒存在下での、高分子フィルムへのスルホン酸基の導入について説明する。たとえば、スルホン化剤としてクロロスルホン酸、溶媒として1-クロロブタンを反応系とした場合、所定量・所定濃度のクロロスルホン酸/1-クロロブタン溶液を調製し、それに高分子フィルムを浸漬させる。これにより、高分子フィルム中の芳香族単位中の水素原子と $-SO_2Cl$ 基が置換される。さらにこれを水と接触させることにより、 $-SO_2Cl$ 基が加水分解され、スルホン酸基($-SO_3H$)になるとともに、残存するジクロロメタンやクロロスルホン酸が除去される。

【0049】

また、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させて製造することもできる。この製造方法の場合、結晶相と比較して、相対的に低密度である非晶相に、ある程度選択的にスルホン酸基が導入されやすくなる。

【0050】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の製造方法は、連続的に実施してもよい。すなわち、被処理物である結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムを連続的にスルホン化剤との反応槽に供給し、さらに必要に応じて、洗浄工程や乾燥工程を連続的に実施してもよい。この方法によって、スルホン酸基含有結晶性高分子膜の生産性が向上する。

【0051】

また、高分子フィルムを反応槽内でスルホン化剤と接触させることによって、フィルム（膜）形状のままスルホン酸基を導入することができる。したがって、従来の均一反応系でスルホン化高分子を合成した後、膜形状に加工する方法と比較して、反応物の回収・精製・乾燥などの工程、溶媒へのスルホン化高分子の溶解や支持体への塗布、溶媒除去などの工程が省略できるため好ましい。さらに、フィルムを連続供給するため、その生産性は著しく向上する。

【0052】

また、反応槽に浸漬したフィルムに付着および／または包含されたスルホン化剤を除去・洗浄することを連続的に実施することにより、スルホン化剤による周辺機器の腐食の防止やフィルムのハンドリング性が改善する。除去・洗浄の条件は、使用するスルホン化剤や結晶性炭化水素系高分子化合物の種類を考慮して適宜設定すればよいが、水洗により、残存したスルホン化剤を不活性化したり、アルカリを使用して中和処理してもよい。

【0053】

さらに、得られたスルホン酸基含有結晶性高分子膜を連続して乾燥することによって、スルホン酸基含有結晶性高分子膜を実際に使用可能な形態で回収することができる。乾燥条件は、使用する高分子フィルムの種類や得られるスルホン酸基含有結晶性高分子膜の特性を考慮して適宜設定すればよい。スルホン酸基が強い親水性を示すため、洗浄過程において、含水して著しく膨潤している恐れがある。そのため、乾燥時に収縮し、皺や脹れなどの凹凸が生じる恐れがある。したがって、乾燥時にはスルホン酸基含有結晶性高分子膜の面方向に適度なテンションをかけて乾燥することが好ましい。また、急激な乾燥を抑制するため、湿度の調節下で徐々に乾燥してもよい。

【0054】

本発明によって得られたスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、膜中に結晶相が残存している。そのため、その結晶相を物理的な架橋点として、優れた機械的特性や高い化学的安定性を有する。とくに、一般的なスルホン酸基含有高分子膜に見られるような水やメタノールに対する膨潤が、結晶相で抑制されるため、高い

メタノール遮断性を好ましく発現する。

【0055】

使用するスルホン化剤やスルホン化の反応条件によっては、例えば、結晶性炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用した場合、高分子フィルム中のスルフィド単位 ($-S-$) がスルホキシド単位 ($-SO-$) やスルホン単位 ($-SO_2-$) に酸化されたり、また、スルホキシド単位 ($-SO-$) がスルホン単位 ($-SO_2-$) に酸化されたり、また、フェニレン単位の水素が $-Cl$ などの置換基で置換される副反応が生じる可能性がある。しかし、得られたスルホン酸基含有結晶性高分子膜の特性を著しく低下させるものでなければ、前記副反応の結果生じた構造単位が含まれていても構わない。

【0056】

前記のように本発明の製造方法により製造されるスルホン酸基含有結晶性高分子膜を製造する際に、その高分子膜に、酸化防止剤、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、表面活性剤などの添加剤を適量含有させてもよい。

【0057】

また、前記方法で製造したスルホン酸基含有結晶性高分子膜の特性をさらに向上させるために、電子線、 γ 線、イオンビーム等の放射線を照射させることが好ましい。

【0058】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜のイオン交換容量は、好ましくは0.3ミリ当量/g以上であり、より好ましくは0.5ミリ当量/g以上であり、さらに好ましくは1.0ミリ当量/g以上である。イオン交換容量が、0.3ミリ当量/gよりも低い場合には、所望のプロトン伝導度を発現しない恐れがあり、好ましくない。スルホン酸基含有結晶性高分子膜のイオン交換容量を前記範囲に設定するには、スルホン酸基含有結晶性高分子膜の構成成分である結晶性高分子化合物の種類、使用するスルホン化剤や溶媒の種類に応じて適宜設定する必要がある。具体的には、スルホン化剤の添加量が多くなるほど、スルホン化剤の濃度が濃くなるほど、反応温度が高くなるほど、反応時間が長くなるほど、イオン交換容量は大きくなる傾向を示す。一例をあげると、結晶性高分子化合物として

ポリフェニレンサルファイドフィルム、スルホン化剤としてクロロスルホン酸、溶媒として1-クロロブタンを使用する場合には、クロロスルホン酸の添加量がポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して1.5当量以上、1-クロロブタン溶液中のクロロスルホン酸濃度が、0.3重量%以上、反応温度が20℃以上、反応時間が5時間以上、の条件で、所望のイオン交換容量を有するポリフェニレンサルファイドからなるスルホン酸基含有結晶性高分子膜を調製することができる。

【0059】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の、室温におけるプロトン伝導度は、好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であり、より好ましくは $3.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $6.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である。プロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ よりも低い場合には、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜を固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性膜として使用した場合に、十分な発電特性を示さない恐れがある。スルホン酸基含有結晶性高分子膜のプロトン伝導度を前記範囲に設定するには、所定のイオン交換容量を示すスルホン酸基を導入する必要がある。プロトン伝導度とイオン交換容量の関係は、スルホン酸基含有結晶性高分子膜の構成成分である結晶性高分子化合物の種類に応じて異なる。しかしながら、概ね0.3ミリ当量/g以上のイオン交換容量を示すものであれば、所望のプロトン伝導度を発現可能なスルホン酸基含有結晶性高分子膜を得ることができる。このようなイオン交換容量を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜を調製する方法は、前記のとおりである。

【0060】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜のメタノール遮断性は、例えば、直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、燃料として供給したメタノールが膜中を透過し、酸化剤と直接燃焼反応を起こし、性能低下や膜の劣化の要因となることを抑制するといった観点から、高ければ高いほどよい。測定方法や目標とする直接メタノール形燃料電池の性能によっても異なるが、公知の燃料電池用膜であるデュポン社製のナフィオンのメタノール透過係数の1/2以

下であることが好ましい。

【0061】

本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜のメタノール透過係数は、メタノール濃度で規格化していないため、測定に使用するメタノール水溶液濃度によって異なる。64重量%のメタノール水溶液を使用した場合には、好ましくは3,000 $\mu\text{mol}/(\text{cm}\cdot\text{日})$ 以下、より好ましくは2,000 $\mu\text{mol}/(\text{cm}\cdot\text{日})$ 以下、さらに好ましくは1,000 $\mu\text{mol}/(\text{cm}\cdot\text{日})$ 以下である。このメタノール透過係数が、3,000 $\mu\text{mol}/(\text{cm}\cdot\text{日})$ を超えると、前述したように直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、膜中のメタノール透過に起因して生じる、性能低下や膜の劣化が起りやすくなる傾向がある。スルホン酸基含有結晶性高分子膜のメタノール透過係数を前記範囲に設定するには、スルホン酸基含有結晶性高分子膜の構成成分である結晶性高分子化合物の種類、所望のプロトン伝導度を発現させるために必要なイオン交換容量、などを考慮して適宜設定する必要がある。基本的には、イオン交換容量が高くなるほどメタノール透過係数も大きくなる傾向を生じるため、所望のプロトン伝導度とメタノール透過係数を満たすように、イオン交換容量を適正化したスルホン酸基含有結晶性高分子膜を製造する必要がある。イオン交換容量の適正化したスルホン酸基含有結晶性高分子膜の調製方法は、前述した条件の範囲内で、できるだけ穏和な条件（スルホン化剤の添加量が少ない、スルホン化剤の濃度が薄い、反応温度が低い、反応時間が短いなど）で調製するのが好ましい。

【0062】

また、JIS K 7127に準じて測定した本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の破断伸びは、好ましくは15%以上であり、より好ましくは20%以上であり、さらに好ましくは25%以上である。破断伸びが15%よりも小さいと、たとえば、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜を燃料電池用膜として使用した場合に、燃料や酸化剤に含まれる水や反応で生成する水を吸収し、膜が膨潤して寸法変形した場合に十分に追従できなくなり、破壊する恐れがある。スルホン酸基含有結晶性高分子膜の破断伸びを前記範囲に設定するには、スルホン酸基含有結晶性高分子膜の構成成分である結晶性高分子化合物の種類、所望の

プロトン伝導度を発現させるために必要なイオン交換容量、などを考慮して適宜設定する必要がある。基本的には、イオン交換容量が高くなるほど破断伸びは低下する傾向を生じるため、所望のプロトン伝導度と破断伸びを満たすように、イオン交換容量を適正化したスルホン酸基含有結晶性高分子膜を製造する必要がある。イオン交換容量の適正化したスルホン酸基含有結晶性高分子膜の調製方法は、前述した条件の範囲内で、できるだけ穏和な条件（スルホン化剤の添加量が少ない、スルホン化剤の濃度が薄い、反応温度が低い、反応時間が短いなど）で調製するのが好ましい。

【0063】

つぎに、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜を使用した固体高分子形燃料電池について、一例として、図面を引用して説明する。

【0064】

図1は、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜を使用した燃料電池の要部断面図である。

【0065】

これは、スルホン酸基含有結晶性高分子膜（1）と、（1）の膜に接触する触媒担持ガス拡散電極（2）、セパレーター（4）に形成された燃料ガスまたは液体および酸化剤を送り込む流路（3）の構成よりなるものである。

【0066】

スルホン酸基含有結晶性高分子膜（1）に、触媒担持ガス拡散電極（2）を接合する方法は、たとえば、パーフルオロカーボンスルホン酸膜からなるプロトン伝導性膜で行なわれる公知の方法に適用可能である。

【0067】

具体的には、市販のガス拡散電極（米国E-T-E-K社製など）を用いる方法が例示できるが、これに限定されるものではない。

【0068】

実際の方法としては、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜（1）の両面に、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子のアルコール溶液や本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜を構成するスルホン酸基含有結晶性高分子化合物の有

機溶媒溶液などを結合剤として、触媒担持ガス拡散電極（２）の触媒層側の面を合わせ、ホットプレス機やロールプレス機などのプレス機を使用して、一般的には１２０～２５０℃程度のプレス温度で接合できる。また、別途下記に示すような材料を使用して触媒担持ガス拡散電極（２）を調製し、スルホン酸基含有結晶性高分子膜（１）に接合させて使用しても構わない。

【００６９】

ここで、触媒担持ガス拡散電極（２）を調製するのに使用する材料としては、燃料の酸化反応および酸素の還元反応を促進する触媒として白金、ルテニウムなどの金属あるいはそれらの合金、導電材として微粒子の炭素材料などの導電性物質など、結着剤として撥水性を有する含フッ素樹脂など、必要に応じて、前記材料の支持体としてカーボクロスやカーボンペーパーなど、含浸・被覆材としてパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【００７０】

前記のような方法で得られたスルホン酸基含有結晶性高分子膜（１）と、触媒担持ガス拡散電極（２）の接合体を、燃料ガスまたは液体および酸化剤を送り込む流路（３）が形成された一对のグラファイト製などのガスセパレーター（４）のあいだに挿入することにより、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜からなる固体高分子形燃料電池が得られる。これに燃料ガスまたは液体として、水素を主たる成分とするガスや、メタノールを主たる成分とするガスまたは液体を、酸化剤として酸素を含むガス（酸素または空気）を、それぞれ別個の流路（３）より、触媒担持ガス拡散電極（２）に供給することにより、該燃料電池は作動する。

【００７１】

本発明の固体高分子形燃料電池を単独で、あるいは複数積層して、スタックを形成し、使用することや、それらを組み込んだ燃料電池システムとすることもできる。使用可能な燃料としては、純水素、またはメタノール、天然ガス、ガソリンなどの改質ガス、あるいはメタノールが挙げられる。

【００７２】

さらに、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜を使用した直接メタノール形燃料電池について、一例として、図面を引用して説明する。

【0073】

図2は、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜を使用した直接メタノール形燃料電池の要部断面図である。これは、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜(6)と、(6)の膜の両側に接合された触媒担持電極(7)とで膜-電極接合体を構成している。この膜-電極接合体は、燃料(メタノールまたはメタノール水溶液)充填部(9)を有する燃料(メタノールまたはメタノール水溶液)タンク(8)の両側に、必要な数だけ平面状に配置される。さらにその外側には、酸化剤流路(11)を有する支持体(10)が配置されている。そして、この支持体(10)によって挟み込むことによって、直接メタノール形燃料電池のセル、スタックが構成される。

【0074】

前記の例以外にも、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、特開2001-313046号公報、特開2001-313047号公報、特開2001-93551号公報、特開2001-93558号公報、特開2001-93561号公報、特開2001-102069号公報、特開2001-102070号公報、特開2001-283888号公報、特開2000-268835号公報、特開2000-268836号公報、特開2001-283892号公報などで公知になっている直接メタノール形燃料電池の膜材料として、使用可能である。

【0075】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

【0076】

(イオン交換容量の測定方法)

試験体(約10mm×40mm、厚み:任意)を塩化ナトリウム飽和水溶液に

浸漬し、ウォーターバス中で60℃、3時間反応させる。室温まで冷却した後、サンプルをイオン交換水で十分に洗浄し、フェノールフタレイン溶液を指示薬として、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、イオン交換容量を算出した。

【0077】

(プロトン伝導度)

イオン交換水中に保管した試験体(約10mm×40mm、厚み:任意)を取り出し、試験体表面の水をろ紙で拭き取る。電極間距離30mmで白金電極間に試験体を装着し、これを2極非密閉系のテフロン(登録商標)製のセルに設置した後、室温下で電圧0.2Vの条件で、交流インピーダンス法(周波数:42Hz~5MHz)により、試験体の膜抵抗を測定し、プロトン伝導度を算出した。

【0078】

(引張強度および破断伸びの測定)

JIS K 7127の方法に準じて、試験体(幅:約10mm、厚み:任意)の引張強度および破断伸びを測定した。測定はチャック間距離30mm、引張速度:20mm/分で、n=5で実施した。破断伸びについては、平均値と最大値を記録した。

【0079】

(メタノール遮断性)

ビードレックス社製膜透過実験装置を使用して、イオン交換水と64重量%メタノール水溶液を膜で隔離し、所定時間経過後にイオン交換水側に透過したメタノール量をガスクロマトグラフで定量した。これからメタノール透過速度を算出後、メタノール透過係数を求めた。メタノール透過係数は、以下の式にしたがって算出した。

メタノール透過係数($\mu\text{mol}/(\text{cm}\cdot\text{日})$) = メタノール透過量(μmol)
× 膜厚(cm) / (膜面積(cm^2) × 透過時間(日))

【0080】

(X線回折)

理学電機(株)製X線回折装置を使用して、使用X線がCu・K α 線、X線強

度が30 kV、100 mA、角度域が $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 、走査速度が $2^\circ / \text{分}$ の条件で、膜形状の試験体のX線回折測定を実施した。

【0081】

(結晶性)

前記X線回折測定により得られたチャートを用いて、以下の基準によって結晶性の有無を確認した。

- : X線回折測定によりシャープなピークが確認できる。
- ×: X線回折測定によりシャープなピークが確認できない。

【0082】

(寸法安定性)

試験体(約40 mm×10 mm、厚み:任意)の中央部分に約20 mm間隔の測定点をマーキングした。その試験体を、イオン交換水または64重量%メタノール水溶液中に2時間浸漬した。その後、試験体の測定点間の距離を測定し、寸法変化率を算出した。

【0083】

実施例1

結晶性炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用した。

【0084】

900 mLのマヨネーズ瓶に、1-クロロブタン671 g、クロロスルホン酸4.51 gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。ポリフェニレンサルファイドフィルム(東レ株式会社製、商品名:トレリナ、膜厚:50 μm)を2.09 g秤量し、クロロスルホン酸溶液に浸漬し、室温で20時間、開放系で放置した(クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量)。室温で20時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0085】

洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ

30分間放置してフィルムを乾燥し、スルホン酸基含有結晶性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（80mm×80mm、厚み：55μm）を得た。

【0086】

この膜の特性評価の結果を表1、図3に示した。

【0087】

実施例2

クロロスルホン酸量を7.00g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを2.07gとした以外は、実施例1と同様に実施した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して3当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80mm×80mm、厚み：69μm）は、膜形状を維持していた。

【0088】

この膜の特性評価の結果を表1に示した。

【0089】

実施例3

クロロスルホン酸量を8.89g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを2.06gとした以外は、実施例1と同様に実施した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して4当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80mm×80mm、厚み：83μm）は、膜形状を維持していた。

【0090】

この膜の特性評価の結果を表1に示した。

【0091】

実施例4

クロロスルホン酸量を18.36g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを2.13gとした以外は、実施例1と同様に実施した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して8当量）。得られたスルホン化

ポリフェニレンサルファイド膜 (80 mm×80 mm、厚み: 124 μ m) は、膜形状を維持していた。

【0092】

この膜の特性評価の結果を表1に示した。

【0093】

実施例 5

結晶性炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用した。

【0094】

500 mL のセパラブルフラスコに、ポリフェニレンサルファイドフィルム (東レ株式会社製、商品名: トレリナ、膜厚: 50 μ m) を 1.0 g 秤量し、滴下漏斗で三酸化硫黄溶液を 1.5 g 滴下した。ウォーターバスで 60℃ に加温し、三酸化硫黄を気化させて、ポリフェニレンサルファイドフィルムと接触させた。この状態で 30 分放置した後、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0095】

洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを 23℃ に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度 98%、80%、60% および 50% の湿度調節下で、それぞれ 30 分間放置してフィルムを乾燥し、スルホン酸基含有結晶性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜 (以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜) (50 mm×50 mm、厚み: 70 μ m) を得た。

【0096】

この膜の特性評価の結果を表1、図4に示した。

【0097】

比較例 1

非炭化水素系高分子化合物からなるスルホン酸基含有膜として、デュポン社製 ナフィオン 115 を使用した。

【0098】

この膜の特性評価結果を表1に示した。

【0099】

比較例 2

非結晶性炭化水素系高分子化合物として、ポリエーテルスルホンを使用した。

【0100】

2 L のセパラブルフラスコにポリエーテルスルホン（住友化学社製、PES-5200P）100 g と濃硫酸 500 mL 入れ、30 時間攪拌した。つぎに窒素気流気下でクロロスルホン酸 192 mL を約 1.5 時間かけて徐々に滴下した。この溶液をさらに、室温で 6 時間攪拌した。攪拌後、3 L のイオン交換水中に反応液を徐々に滴下し、生成した沈殿物を回収した。沈殿物を洗浄水が中性になるまで洗浄し、80℃で 20 時間減圧乾燥し、スルホン酸基含有非結晶性高分子膜として、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホン（以下、スルホン化ポリエーテルスルホン）（100 mm×100 mm、厚み：55 μm）を得た。

【0101】

この膜の特性評価の結果を表 1 に示した。

【0102】

比較例 3

500 mL のセパラブルフラスコ中で、15 g の 1,4-ポリフェニレンサルファイド（アルドリッチ社製、数平均分子量：10,000）を 300 mL のクロロスルホン酸に溶解させた。氷冷して、反応温度 5℃で 60 分間攪拌した。ついで、反応液を 20℃にして、発煙硫酸（15% SO₃）を 100 mL 滴下し、300 分間攪拌して、1,4-ポリフェニレンサルファイドと発煙硫酸とを反応させた。この反応溶液を、2 kg の氷と 600 mL の硫酸（30 重量%）の混合物中に攪拌しながら添加した。沈殿物を煮沸したイオン交換水中で洗浄水が中性になるまで、イオン交換水を交換しながら洗浄（イオン交換水の交換 10 回、のべ洗浄時間 80 時間）し、沈殿物をろ過により回収した。80℃で 3 時間乾燥し、スルホン化ポリフェニレンサルファイドを得た。

【0103】

得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイドの 20 重量%の N-メチル-2-ピロリドン溶液を調製し、ガラスシャレー上に流延させて、150℃で減圧

乾燥して、スルホン化高分子膜（50mm×50mm、厚み：55 μ m）を得た。

【0104】

この膜の特性評価の結果を表1に示した。

【0105】

比較例4

900mLのマヨネーズ瓶に、ジクロロメタン945g、クロロスルホン酸4.72gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。ポリフェニレンサルファイドフィルム（東レ株式会社製、商品名：トレリナ、膜厚：50 μ m）を2.21g秤量し、クロロスルホン酸溶液に浸漬接触させ、室温で20時間放置した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量）。室温で20時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0106】

洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、スルホン酸基含有非結晶性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（50mm×50mm、厚み：110 μ m）を得た。

【0107】

この膜の特性評価の結果を表1、図5に示した。

【0108】

比較例5

ポリフェニレンサルファイド（大日本インキ工業株式会社製、商品名：DIC-PPS FZ-2200-A5）100重量部に対し、可塑剤として、トリクレジルフォスフェート（大八化学工業株式会社製、商品名：TCP）を2重量部添加し、280℃で加熱した二軸押出機で熔融混合し、所定の混合物のペレットを得た。これをスクリー温度290℃、Tダイ温度320℃の押出機で熔融押

出し、厚み $50\mu\text{m}$ のフィルムを得た。

【0109】

900mLのマヨネーズ瓶に、ジクロロメタン945g、クロロスルホン酸4.72gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。前記の方法で得られたポリフェニレンサルファイドからなるフィルムを2.21g秤量し、クロロスルホン酸溶液に浸漬接触させ、室温で20時間放置した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量）。室温で20時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0110】

洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを 23°C に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、スルホン酸基含有非結晶性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（80mm×80mm、厚み： $60\mu\text{m}$ ）を得た。

【0111】

この膜の特性評価結果を表1、図6に示した。

【0112】

【表1】

表 1

	イオン 交換容量 (ミリ当量/g)	プロトン 伝導度 (S/cm)	破断強度 (MPa)	破断伸び (平均値) (%)	破断伸び (最大値) (%)	メタノール 透過係数 ($\mu\text{mol}/\text{cm}\cdot\text{日}$)	寸法変化率(%)		結晶性の 有無
							イオン 交換水	64重量% メタノール	
実施例1	0.48	2.8×10^{-2}	145	40	52	<100	0	0.4	○
実施例2	1.04	2.4×10^{-2}	83	20	24	<100	—	—	○
実施例3	1.09	3.7×10^{-2}	—	—	—	<100	—	—	○
実施例4	1.84	8.1×10^{-2}	—	—	—	<100	—	—	○
実施例5	0.86	2.5×10^{-2}	—	—	—	—	—	—	○
比較例1	0.94	5.8×10^{-2}	—	—	—	5284	12	44	×
比較例2	1.17	2.3×10^{-2}	24	5	9	—	—	—	×
比較例3	1.55	—	—	—	—	—	—	—	×
比較例4	1.54	7.7×10^{-2}	51	9	12	2640	10	20	×
比較例5	1.46	6.5×10^{-2}	38	11	20	1932	9	22	×

【0113】

図3および図4のX線回折の測定結果から、実施例1および5で得られた本発

明のスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜は結晶性ピークを有することから、スルホン酸基含有結晶性高分子膜であることが明らかとなった。一方、図5および図6のX線回折の測定結果から、比較例4および5で得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜については、結晶性ピークが観察されなかった。このことから、スルホン酸基含有結晶性高分子膜ではないことが明らかとなった。

【0114】

表1のプロトン伝導度における実施例1～5と比較例1、2、4、5との比較から、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、従来のプロトン伝導性膜と、同等以上のプロトン伝導性を有し、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池用膜のプロトン伝導性膜として有用であることが明らかとなった。

【0115】

表1の破断強度および破断伸びにおける実施例1、2と比較例2、4、5との比較から、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、スルホン酸基含有非結晶性高分子膜と比較して、破断強度が強く、破断伸びも大きいことが明らかとなり、本発明の有効性が示された。

【0116】

また、メタノール透過係数における実施例1～4と比較例1、4、5との比較から、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、非炭化水素系高分子化合物からなるナフィオン115やスルホン酸基含有非結晶性高分子膜と比較して、メタノール透過係数が著しく低く、優れたメタノール遮断性を有することが明らかとなった。このことから、直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性膜として有用であることが示された。

【0117】

以上のように、比較例1のナフィオン115や比較例4および5で得られるスルホン酸基含有非結晶性高分子膜は、メタノール透過係数について、極めて高い値となっており、セル特性の面で決して満足のいくものではない。さらに、比較例2、4および5で得られたスルホン酸基含有非結晶性高分子膜は、機械的強度が低く、耐久性に劣るものである。

【0118】

これに対して、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、イオン交換容量、プロトン伝導度ともに従来のプロトン伝導性膜と同等以上であり、かつ機械的強度およびメタノール透過係数について、極めて優れたものである。このため、固体高分子形燃料電池および直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性膜として有用である。

【0119】

さらに、比較例3においては製造に90時間もの時間を要するが、実施例1では、本発明のスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜を約24時間で製造可能であり、本発明は生産性の面からも非常に優れている。すなわち、本発明はより簡便な方法で、実用的なハンドリング性を有するスルホン化ポリフェニレンサルファイドを主成分とするスルホン化高分子膜を得ることができる極めて優れた効果を奏する。

【0120】

【発明の効果】

本発明によれば、従来技術では得られなかった、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜を得ることができる。本発明によって得られたスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、さらに高いプロトン伝導度を発現しつつ、優れた機械的特性や高いメタノール遮断性を有する。このため、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、固体高分子形燃料電池および直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性膜として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の固体高分子形燃料電池の要部断面図である。

【図2】

本発明の直接アルコール形燃料電池の要部断面図である。

【図3】

実施例1のスルホン酸基含有結晶性高分子膜のX線回折チャートである。

【図4】

実施例 5 のスルホン酸基含有結晶性高分子膜の X 線回折チャートである。

【図 5】

比較例 4 のスルホン酸基含有非結晶性高分子膜の X 線回折チャートである。

【図 6】

比較例 5 のスルホン酸基含有非結晶性高分子膜の X 線回折チャートである。

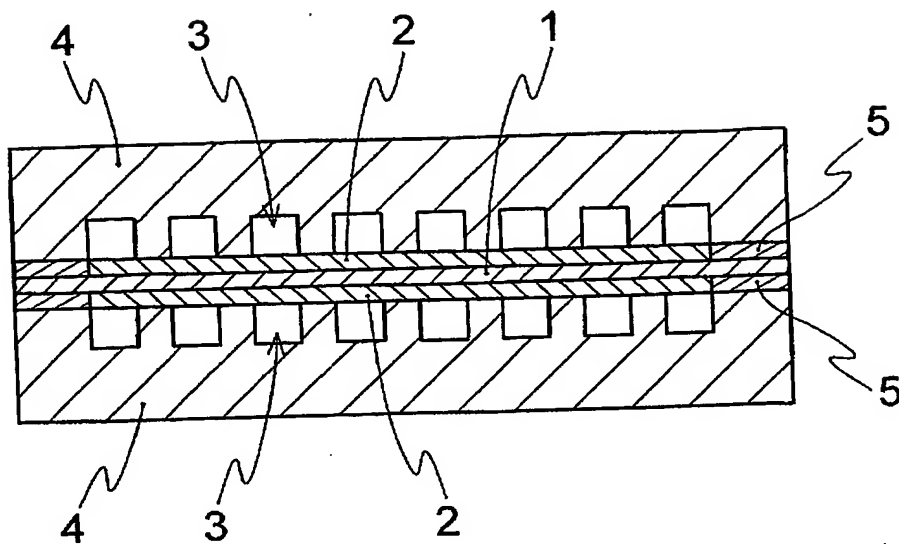
【符号の説明】

- 1 スルホン酸基含有結晶性高分子膜
- 2 触媒担持ガス拡散電極
- 3 流路
- 4 セパレーター
- 5 ガasket
- 6 スルホン酸基含有結晶性高分子膜
- 7 触媒担持ガス拡散電極
- 8 燃料タンク
- 9 燃料充填部
- 10 支持体
- 11 酸化剤流路

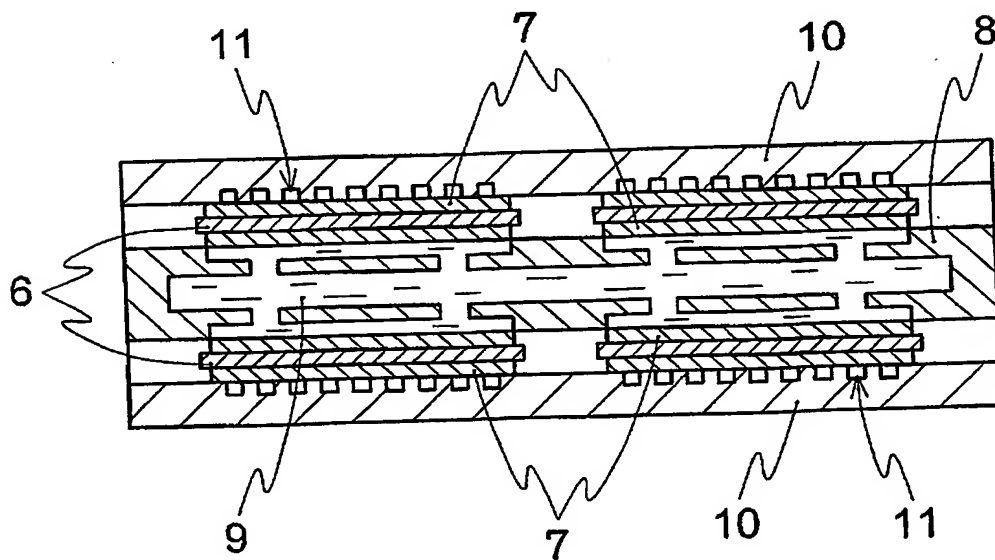
【書類名】

図面

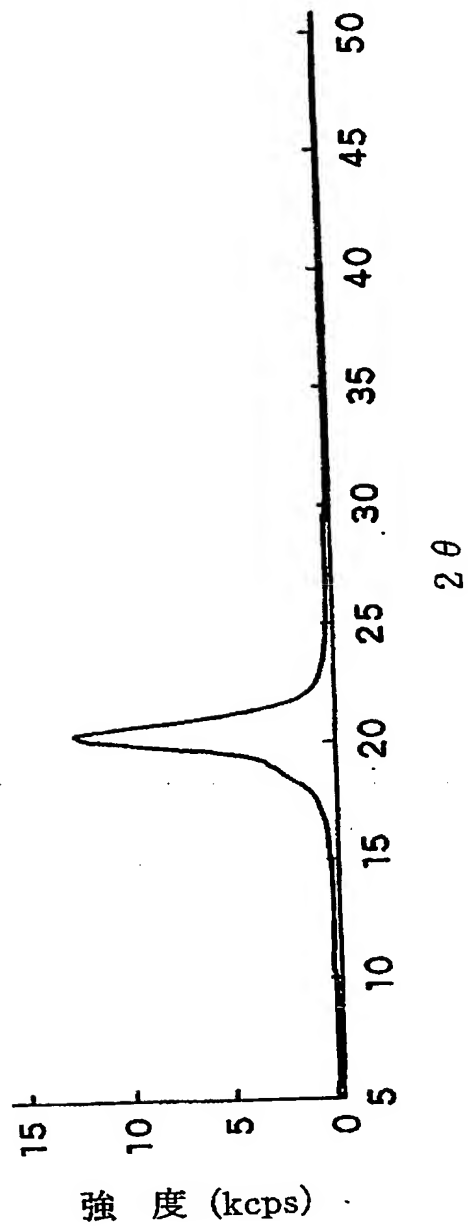
【図1】



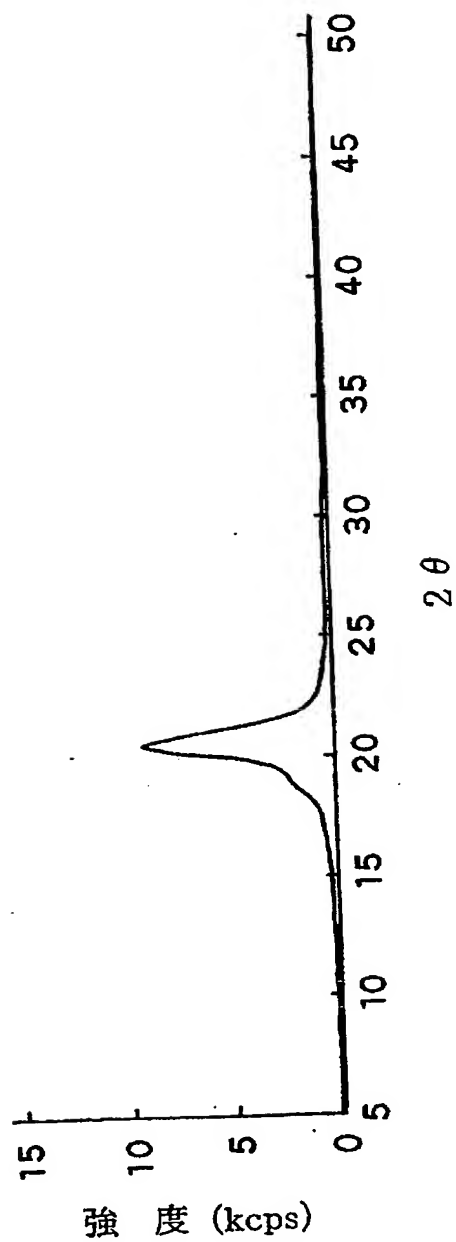
【図2】



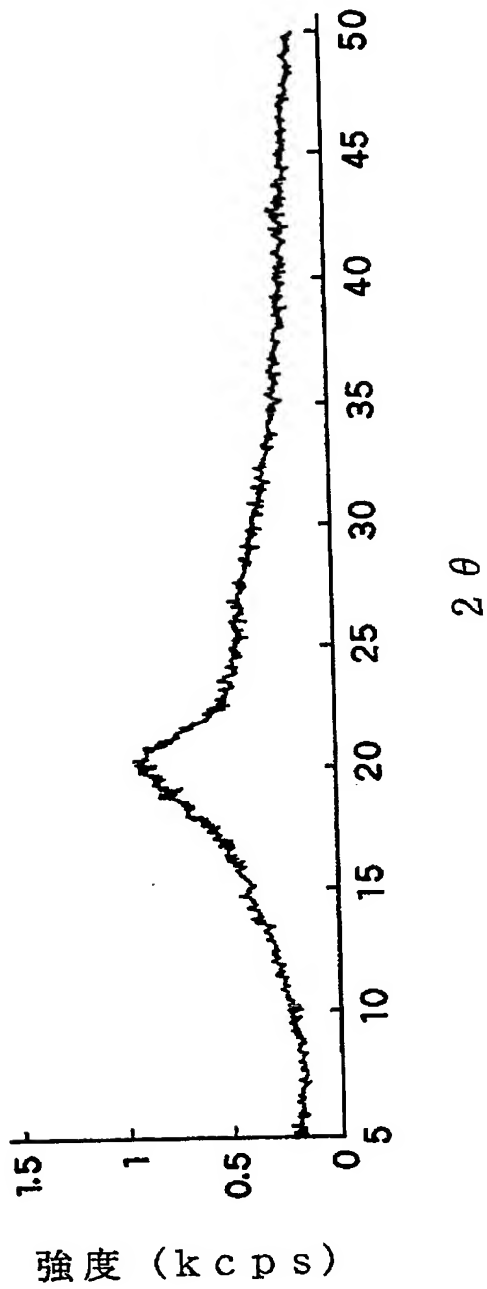
【図 3】



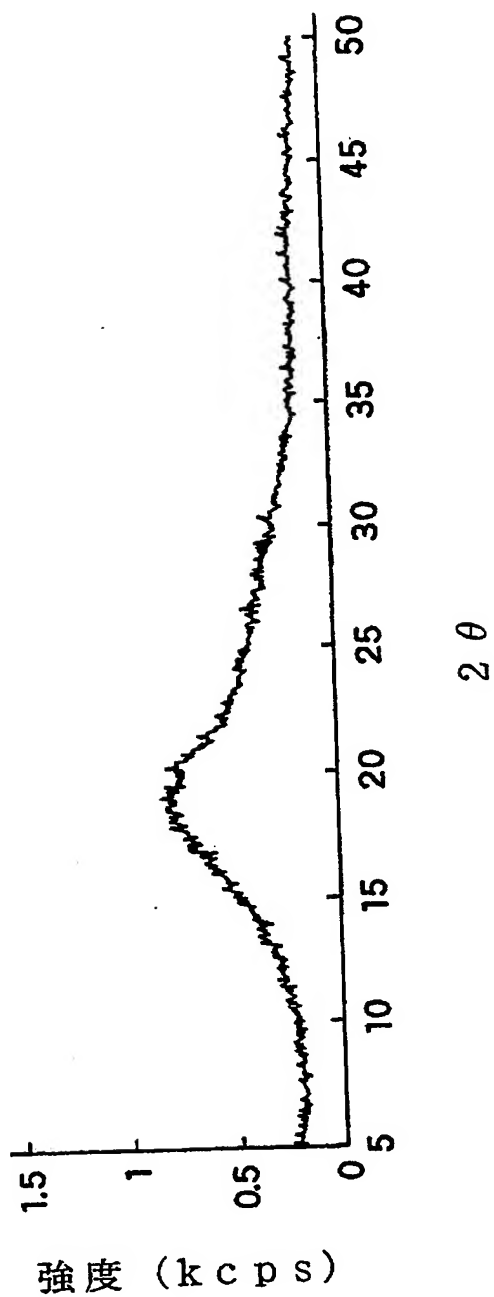
【図 4】



【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロトン伝導性に加え、優れた機械的特性、高いメタノール遮断性を有し、固体高分子形燃料電池および直接アルコール形燃料電池の電解質として有用なスルホン酸基含有高分子膜を提供する。

【解決手段】 イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するスルホン酸基含有結晶性高分子膜。

【選択図】 なし

特願 2002-275478

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏名

鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.